PUBLICATION NUMBER

55125155

PUBLICATION DATE

26-09-80

APPLICATION DATE

20-03-79

APPLICATION NUMBER

54031746

APPLICANT:

YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE;

INVENTOR:

MORI TSUNEJIRO;

INT.CL.

C08L101/00 C08K 5/14 C08K 5/37 //

B32B 15/08 C08L 23/28 C08L 23/34

(C08L101/00 , C08L 63/00)

TITLE

POLYMER COMPOSITION HAVING

GOOD ADHESION PROPERTY TO

BRASS

R HS SH

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide polymer compsn. which firmly adheres to brass by heating and crosslinking under pressure, consisting of a polymer which is crosslinkable in the presence of an org. peroxide, an org. peroxide, an epoxy resin and a mercaptotriazine.

CONSTITUTION: (A) 100q. of a polymer which is crosslinkable in the presence of an org. peroxide, such as ethylene-vinyl acetate rubber or chlorinated polyethylene, is blended with (B) 1~30g of an org. peroxide having a decomposition temp. of not less than 80°C and half-life period of 10hr., such as dicumyl peroxide or n-butyl 4,4-di-tert.-butylperoxyvalerate, (C) 0.177~17.7g of a mercaptotriazine of the formula (wherein R is mercapto, alkoxy, mono-or di-(cyclo)chloroalkylamino, arylamino,

N-alkyl-N-arylamino), and (D) an epoxy resin of glycidyl ether type or glycidyl ester type in

such a proportion as to give 0.1~10 epoxy gp per mole of (C).

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭55-125155

(D)Int. Cl. ³ C 08 L 101/00	識別記号	庁内整理番号 6911-4 J	②公開 昭和55年(1980)9月26日
C 08 K 5/14	CAM	•	発明の数 i
5/37	CAM	6911~4 J	審査請求 未請求
#B 32 B 15/08		6681—4F	
C 08 L 23/28		7133-4 J	
23/34		7133—4 j	
(℃ 08 L 10I/00			
63/00)		2102—4 j	(全 7 頁)

母真鍮との接着性の優れたポリマー組成物

邻特 願 昭54-31746

念出 昭54(1979)3月20日

②発 明 北見哲

來野市西田原13-4

⑫兒 明 者 森檀二郎

藤沢市善行 2-10-10

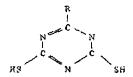
入 横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

母代 掲 人 弁理士 伊東辰雄

段権との推荐性の優れたポリマー組織物 2.特許請求の範囲

- (1) 有機過盛化物架橋可能及水りマー
- 有機過酸化物
- エポキシ樹脂、および
- (4) 下記一般式で表わされるメルカプト



(北式中、2はノルカプト並、アルコキシ書、モ ノあるいはジェアルキルアミノ装、モノあるいは ツーノクロアルキルアミノ茲、アリールアミノ茲、 N~アルキル~NTリールアミノ共から成る群よ り遊ばれる勘である)

からなることを特徴とする、英縁との経着用有機 (1)

退離化物學係ポリマー組成物。

3.発明の評別な説明

本発用は高線との直接架構模が増ポリマー国成 物に関するもので、更に難しくは有機過酸化物型 欄可能なポリマーと、有数過酸化物との恐禍系に おいてメルカプトトリアクン蛇、エポキン樹脂を 羅加するととにより設ポリマーの有機過酸化物架 類特性を摂りことなしに、疾殺との加圧加熱、発 端薄端が良好な退職化物が臨ポリマー組成物に倒 するものである。

健来、ポリマーと金属特に異能(すなわち散羽) との接着方法として例えば(1)ポリマー指数物との 編との間にエルナイト歴を介在せしめる方法図問 着剤(嬰化ゴム、塩化ゴム、フェノール樹脂、祭 優性化合物)を食質要而に染り、ポリマー組成物 と圧力加騰する方法(3)ゴム協広物と会局との圧分 加税による直拡接券、などがある。この談にポリ マーと金剛との投放には役米値(の方法がある。 例えばポリマー投政物と会別の間にエポティト例 を介在せしめる方法は主としてイオクによる配質

(2)

-315-

神器昭55-125155(2)

ゴム化が可能なポリマーにおいて可能であるが、 一般に秘密に長時間を要すること、又可提性を要 する用途への使用が困難であること等の欠点があ った。また幻に示す様な物質類を食器数値に改り ポリマー組成物と圧治発指し接着せしめる方法は 一般に行われているが、異無との2次結合力の増 大、並びに接着窓の観集力の増大により接着力の 均失を計るものであるが真鍮とポリマーとの強國 な扱前に至るには不充分であるという欠点を有す る。また、ポリマーと真像との直接設備方法とし ては従来イオウ染飾可能なゴム側をはジエン奉ご ム油磁物と直線は良好な投稿が得られることが知 られており放銅すなわち段齢メッキ殊等による症 脳値またはワイヤー騒とポリマーとの扱遊技術は 多く利用されるところでもる。とれはゴムの知識 反応に終して生ずるノルカプト若と相との段花も るいほ Cus とゴムの二或結合との反応により形成 されるゴムと網問の一次結合によるものと考えら れている。しかし上記直接設務方法を永久伸び、 旺縮永久亞などの如きエラストマーとして本質的。

イド級糖茶ポリマー配合物に合いて、パーオやサ イドとの区間性が少なく従って動態の低下が少な くかつイメウによる2次結合力を有する投薪付与 深について、彼々のイオク供与体について検討し た結果、オリャーにパーネキサイド、メルカプト トリアシン類及びエポキシ化合物の3巻を組み合 わせることにより所期の効果を有する後指系を得 られるたとを見出した。

(3)

これら接着系化かいて、ノルカプトトリアツン とエポキシ化合物が反応经を有すること、また、 ノルカプトトリアシンと上記ポリマー類が反応性 を有するとと、また、ソルカブトトリアクンが朝 との反応性を有することはいずれる公知である。 しかし、オースキサイド契頼果において、ノルカ プトトリアジン類のみを添加しても良好な極層功 果は行られず、上記ニポキン化合物を銀み合わせ る形状より直外な機影効果が得られることで本発 奶の好敬がある。とれはパーオキサイド及びノル カプトトリアジン脳とポリマーの反応、エポキシ 化仕物とノルカプトトリアジン類の貸匹、メルカ

比及限な性質な得る病にパーオキサイド製術が必 要とされるかあるいは好ましいとされるポリマー 継承物に適用しようとした場合、加圧加熱影響時 状ペーかやサイドとイオウまたはチウラムボテア ソール茶祭のイオの供与体との反応により設力り マー組成物と乳散との1次結合反応及びポリマー とペーカキサイドとの契頼反応の懲否により資係 との接前力及び架務物物性の調唱がらるにそとな われる欠点を有している。又パーオギサイド機構 体中に位化示す様な技術剤に使用される標性化合 物を混入し2次結合力を増大し影泡力を強めると とも本質的には1次結合による接着力以上の力は 行られないと考えられる。これら久なはペーゴや サイド製鋼物が特に他架構界に比し一般的に有利 とされる超細度の高いポリマー例えばニテレンプ ロピレンゴム(EPR、EPDM)、ユチレン酢ビゴム (EVA)、塩密化ガリエテレン (CM)、クロロス ルホン化ポリエチレン(ESM) 及びポリエチレン (PE) 努において特に顕著である。

上記欠点を解的すべく発明者等は、ペーオキサ

プトトリアシンと英総合金中側との反応が拡張的 促進行し、エポキシ化合物と金額との2次指合力 と相まってパーオヤサイド親橋体の物質を無下さ せることなく老階力を発現せしめるものと考えら れる。従って接着発現のためにトリアジン採中ノ ルカプト哲を2ケ有するものであれば良い。

本発明の目的は、有機過酸化物架構系ポリマー 組成数と実務収入はワイヤー類との直接接着化や いてパーオキダイドとイオウ叉はイオウ供与体を の反応によりポリマーの有機過酸化物架積得流を 低下させるととなくかつ過歇化物規稿ネポリマー 組成物と実施模型はワイヤー類とを強固に搭道せ しめるととの可能な、特に高度の架路密度付与す た、低圧額永久落等を得るためポリマー網版物と 異職とのパーオギサイド機構接着が必要な分野、 例えばペルト、ホース、弘物、ゴムロール、ライ コング、穀物の会具部分等に利用される過度化物 柴繭ポリマー組収物を授供することである。

本発明は、有機遊浪化物架構可能をポリマーと 有限過酸化物と四架橋茶にないて、エポキシ樹脂

(5)

1 480 1 VI 1

と下記一般式(I)で去わされるメルカプトトリナシン類

(上式中、Bはノルカプト於、アルコネシ茲、モノあるいはツーアルキルブミノ姦、モノあるいは ツーシクロブルキルブミノ姦、フリールアミノ務、 N・アルギル・Nアリールブミノあから成る群よ り近ばれる恋である)をさらに含むことを特徴と する、異然と接着性のよいポリマー部成物である。

ル型肌に使用できるパーカギサイド架構可能なポリマーとしては、パーオギサイド架構可能なポリマーであればいずれでも良く、突然ゴム(NR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ニトリルゴム(NBR)の他エチレンブロピレンゴム(EPR、EPDM)、エチレン酢ピゴム(RVA)、他然化ポリエチレン(CM)、クロロス(で)

エポキン内的であればモノ及びジ以上多常能エポ キサイドのいずれでも良く、樹脂裕能としては、 グリンジルエーテル型、グリンジルエステル型、 グリンジルフミン型、級状能紡績エポキサイド、 筋環族エポキサイドのいずれでも良い。

またメルカプトトリアジン類とは一般式(()で表わされる化合物群である。但し、一般式())において、 R はメルカアト悲、 アルコキン塞、 モノー あるいはソーアルキルアミノ 誰、 モノー あるいは ジーンクロアルキルアミノ 誰、 アリールフミノ 遊び トリールアミノ 離からたる 弾 より 選ばれる 据である。 質に好ましくはトリカナトトリアジンが良い。

本発明の実施においては、パーカキサイド無機 可能なポリマー1068に対してパーオキサイド 1~308、好生しくは2~208(18米満で は架橋せず、303種ではスコーチを超こし、突 用的でない)を配合し、更にメルカナトトリアシ ン1 モルに対し添加エポャン中エポキシ茲の数で 0.1~19野ましくは0.2~5の比率で、ノルカ ルボン化ポリエチレン(CSW)、ポリ類化ビニル(PVC)、クロロブレンゴム(CR)、エピクロルヒドリンゴム(CRC、CMR)等があり、好ましくはイオク艾は企局四化物等の発稿系に比しパーオギイド架優が良好な契稿密度を得ることができる。EVA、CM、C3M等のエチレン系不飽和ポリマーである。

さた本籍関で用いられるパーメギサイドの経派としては該配合系にかいて加工時の廃墟で決橋反応が極要に避行しないパーメネサイドならのずれでも 点く、 好ましく 似半破棚が 1 0 時間で分解症 皮が 8 0 と以上できるシアルテルパーメキサイド、 1/1 ージークーシッリーブチルパーメキシイレリック限ローブチル、 1.3 ーピメー (1ープチルーガー) ポンセンが経げられる。 冥 に好ましくは 4.1・ツ、 1・ブケルパーカギシバレリック限ロープチルが良い。

また本発明に用いられるエポキシ北合物の種類 としては、ノルカプトトリアジン類と反応し初る (8)

プトトリアジン類の熱として 9.001~0.1 でル
(0.197~1 7.78)がましくは 0.007~0.0 7モル
(1.2~1 28)の範囲で添加する。トリアンン
0001モル米橋では拒縮せず、0.1 モル超ではパ~
オギサイドと反応して果然を開始する。トリアジン1モルに対して果然を開始する。トリアジン1モルに対して果ませる被称を開始する。トリアジン1モルに対して果ませる被称を発があらしたとの共同作用を行うが、提びかなよっというという。 世界による という という がん でんしん でいい がん でんしん でいい がん でんしん かい かん でんしん かい アジンの 最もみ から かん アントリアジンの 最も かっか かん。

また、必要に応じて可塑剤、制強剤、抵制等を 混合し、逆常の加工力法により目的とする形象に 加工放理し其像と加圧加熱準係得定せしめる。加 圧、加熱力法は、通常のプレスによるほか蒸煮さ たは温水等による方法も抑用できることは例論で ある。

本発明によるポリマー構成物を担心作出りマー (10)

2/3/2005

(9)

-317-

応として、 再額根と他の配合物の間に介在せしめ ゴム/金銭嵌合体としての成型物を得ることがで き、さらにはポリマー都成物を有機溶剤等に潜解 せしめ、いわゆるセノント層として用いることも てきる。また彼がリマー類広物のポリャー組成を、 オキサイド製稿可能な異様のポリマー同恋を 2 種以上プレンドして使用できることも勿論であ **ઢ** .

また、圧影加熱温度はバーオキサイド級橋可能 な塩酸(130℃~180℃) であればかまわない。

次に水発明を実施例によって説明する。なお、 各次施例中、配合量(部)は特記なる限り重量器 準である。

然級例 1

近1 数に示す組成物を70 tミキシンタロール 化て15分開設合した役約2.5m厚のシート配送 型したのち、トルエン区で光分段資原脂級電鉄し た3m以自な板上に終シートをのせプレス成型板 にて 南正 30kg/cm² にて165℃×30 分間圧 燈取型 を行った。又25g 130° 創棚力をメートクラフ

(11)

特部855-125155 (4)

化て59回/30の制烈速度にで棚屋した。シートを 同上の加備条件にて銀輯シートを作成し JIS-K-6391 により柴桐物性を御定した。

単1嵌における配台為1.2を比較すると、エ ポキン樹脂/トリメルカプトトリアジン/バーネ キサイド系において、トリノルカプトトリアシン が投稿向上に写与し架橋勧進が低下しないことが 剝る。また配企省2、省5を比較すると、バーネ イド架構系にないて、イオウの感気がトリノ ルカプトトリアシンと比较し物性の低下が火であ りかつ播発力が付与できないなどがわかる。艾兒 合成1.3の比較にかいてエポチン問胎のみでは 異縁板との接着性が向上しないことがわかる。ま た配合或くから、エポチシ/ナルカナトトリアク ン/パーオキサイド茶やおいて、エポキシを給く 事により強務力の低下することが分る。また成2. ?の比較からパーオキサイド契桁可能なポリマー ○鬱難を変えても同様な結果が得られるととが分

(12)

16 第	Σ : 1 :	× 1	છ ¦ પ્રકુ	4	Æ 10	A C	
数部会会とロケアン *1	100	607 . 1	100	100	100	100	:
クロロスルフォン化ポステレン・2	I 	I	ł	i	1	ı	100
43 44 43 +3	02	23	3.0	. 55	0.2	6:	7.0
DAP *4	10	10	3.6	O E	3.6	10	79
DOP	13	1.5	15	. 13	15	15	₩ 5
raic *5	~~		cv.	8		64	N
戦行なグネツかる	10	0.7	10	10	3.0	10	0.1
よより短縮 *6	. (*28): 	رما ت-	1		φ.	. ,	ശ
3.5-1911AXTON *8	I	(0.0) 25).	i	. 222	I	222	222
о *) } !	i	1	(82,140)	1	
C* & T & A & T	10	· 62	91	01 .	01) 	10
	222	22422	217	21922	2228	21432	22422
辩 疣 力 (kg/25m)	0.2	145	0.2	6.3	0.2	ន្ទ	138
號 力 (kg/æ²)	183	1.49.1	168	178	112	72	182
(%)	130	140	340	130	290	400	130
Jis 原原	8	23	80	8	t -	W K	5

エから組の数2.6×1.0~2個) (ソンサールフタレート) ガーポンプラック HTC-S 北放ガーポン社教 トリゴノックス 17/40 化数コーリー社転(コ.イ 日本代成件號 エピコート 82S シェル化学社教(+5B トリアリールインシアコレート

ダップモノコー SRF ₹. ķ ٠

ァー便用盤 100 多当り、それぞれ メルカプトトリアジンをよびイボウの東田宏伝、

-318-

(13)

火海切2 (1.3,5-トリアルカプトトリブジンの新加量と影響の関係)

	ű	T 2	裘			
的成	E GA	Æ8	1 759	A\$ 10	 	Æ 12
塩素化ポリエチレン	+ 1	100	5	i	. • • • • •	1
85 90 34	* 3	70		同左	同签	间定
DAP	- 1	: 10		j	<u>;</u>))
CCP		15		! !	· :	
TAIC	* 5	2			!	
段比マグネシウム		10	<u> </u>	į	 - 	
工水平少樹脂	• ô	\$)			! : i
1,3,5~とりメルカプト トリア・シン	* 8 ;	ຄ	089	1.77	èGê	3.54
リンサネトーション	* 7	10	同左	阿左	同左	同志
ائر		222	22289	223.77	224.66	225.54
歩わカ (kg/25m	я) .	0.2	7.2	1 5.2	1 0.5	10
		,		ı	- 1	

実前例2位エポキン樹脂/1.3.5~トリソルカプトトリアジン/パーカキサイド接近系において、1.3.5~トリソルカプチトリアジンと真鍮との数(111)

<u> 英 施 例 3 (エポキシ姻脂の添加量の効果)</u>

X 3 %

图 成	16	配合水13	j
結ぶ化ポリエテレン	*1	100	
机铁铁铁	* 3	70	
DAP	* 4	10	
Dop		15	*9:配合形12亿对
LVIC	÷5	2	する原加別数
似化マグネシウム		το	*10:特性值は表施例
·የオキサイド	* ?	10	1.2と同様に立 縁との運動力
34		217	(kg/25mm)

部 4 资

工术中 人们们	1,3	 19-19	・・・・・・ メルカプリ	トリアン	ンが加強	e10	ì
然加致 ×9	. 0	0.83	1.7.7	266	3.54	3.92	ĺ
0.9	0.2	10	0.8	0.7	0.7	, 0.7	
3.9	0.2	6.5	143	10.1	5.;	1.5	
109	0.3	6.8	1.5	5.3	15.6	8.5	

災疑例3は、パーオキサイド加強系化おいて、エポキシ開始(エピコート828)の額加数と1,8,5 - トリメルカブトトリアシンの転加量を相互に変

(16)

特別略55-125155 (5)

慰力に対する 1.3.5 - トリノルカプトトリンシンの変量効果を第2 及に示す。本実施例における配合 6 名 8 ~ 1 2 の越戦物の調整方法、気料作成方法、接着力測定方法は実施例1 と同様である。

配合系8…12のテスト結果より本投着深において1.3.5 - トリメルカプトトリナシンの添加が、 乳袋との接着力に対して有効に働くととが分る。

(15)

最した場合の直接との控約力の変動を第3~1表に示す。本結果とり感加する二次キシ樹脂母の均野に伴うい有効を接着力を与えるに関する1、3、5・トリメルカプトトリアシンの量も減大するととが分り、パーカ中サイド加蔵系にからなどがある。またエポキシ樹脂級薬加茶では後期力が発現したまりを設済系がパーエキャイド/1、3、5・トリメルカプトトリアシン/エポキシ樹脂の系により投資系を構成していることがわかる。

(17)

排開昭55-125155(6)

実施の1(エポキン側脂の細類の効果)

	37	5 7 ₹	
エポキシ樹 蟹の 種類	エポキン(婚話の) ※加部数 (*11)	使来がミークがを与れ トリテンシ芸(イグタ)	推 剂 力 kg/25 nm
x4.7~ } 828	(2.6×10^{-2})	(1.77 (1×10 ⁻²)	14.3
,	(5.3×10^{-2})	(2×10 ⁻²)	1 5.6
834 (- دم ع	(3.9×10 ⁻²)	(1.75×10 ⁻²)	148
J: 2°2 - 1 871	(2.3×10^{-2})	(1.3×10^{-2})	15.0
フェニルクリン ジルエーテル・13	().4×10 ⁻²)	(1×10 ⁻²)	1 4.2
TEPIC*14	(1.0×1.0^{-2})	(1×10 ⁻²)	1 5.8
. *	(4.8×10 ⁻²)	(2×10^{-2})	14.7

*11:()内はエポキシ当量より計算した。ゴム量109に対し て添加したエポキシ側筋中に含まれるエポキシ抜の数

- :()内はゴム針 100 8 当りに対し統加した1,3,5-19 ノルカプトトリアジンのモル液
- *13:試費1級 米山化學學
- #14: TEPIC 下記部遊武の3 室能エポキシ削縮

猫性を発現しないこともか論である。

上記 結果よりエポキシ/ 1,3,5 ーメルカプトト リアジン/ペーオキサイド名において添加系材質 及びポリマーとの相互の反応により放務に対し最 適範囲が存在することは容易に考えられ、またメ ルカプトトリプジン瀬が市接着系において真鍮と の影着茶に対しパーオキサイド架橋ポリマーの物 性を阻害することたくポリマーと異縁との投箔に 施する反応系を構成しているものと考えられる。

以上の結果から明らかを如く、パーオキサイド **な架獅茶とするポリマー組成物においてエポキシ** 及びメルカプトトリアソンを併用した組成物は、 パーオキサイドとイオウとの関応による物性の低 下を来するとなく又異論との接着力の低下を衰す ことなく良好な契備物性並びに真縁との契精設治 姓を付与することができる。従って本根皮管を使 用することにより特にパーオキサイド架橋により 没も思ましい物は、例えば高発性、高批圧額永久 発物性質が得られるポリマー果を使用しかつ皮癬 板又はワイヤー又は真鍮メッキ核又はワイヤーと

第5秒、第1回化エポキシ樹脂の銀額と、最適 投放盤な与える 1.3.5 - トリメルカプトトリアン ン量との関係を示す。(ルーオキサイド接流系の 配合量は第3款と同じとする。)エポキシ供給の 種類として、エポキン当盤及び雑題の具なるエピ -- 1 8 2 B , 8 3 4 , 8 7 i 及び即官维工ポキ シとしてフェニルグリシジルエーテル3官能エポ キシとして TEPIC を避定した。パーオキサイド/ エポキシ/1,3,5 - トリメルカプトトリアジン系 化和いて殿路投資を与える。ゴム100名状刻し 孫加するエポキシ樹脂中に含まれるエポキシ状の 数と飛過接着を与える1.3,5~トリメルカプトト リアジン量との関係を示すと、第1回に示す如く 相互に実鍮との振着において相関性を示している ことがわかる。新1国に最遊機瘤性を与えるに姿 するエポキシ、1,3,5 - トリメルカプトトリアジ となぶしたが、本相関より示した範疇でも投液性 は実施例1.2.3 に示した如く発現するものであり、 目的や用途に応じその最を決定することはいうな でもない。しかし本範囲より大きくずれる場合語 (19)

◎彼合体を期遊しよりとする場合ポリマーと瓦路 との直接激務用組成物として利用できる利点があ る限か、歐組成物を厳着用ゴム原又は密測に選択 させた影燈剤として他ポリャー配合物と収録との 扱着に利用することも出来る。

4. 図面の網準を説明

第1回は、本発明組成物を使用する場合におい て最高接触力を得るためのエヌキシ芸数とメルカ プトトリアジン良との関係を示すグラフである。

> 卷辞出頭人 横浜ゴム條式会社 代雄人 **弁型士** Æ

(20)

(21)

料期昭55-125155(7)

